ÜBER

MATÉGERBSTOFF.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT (SEKTION II)

DER

KGL. BAYER. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT ZU MÜNCHEN

VORGELEGT

AM 20. FEBRUAR 1904

VON

EUGEN REUCHLIN

AUS

ELLWANGEN.

ACAD. LUDWIG MAX. BIBL.

WÜRZBURG.

C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1904.

MEINER

TEUREN MUTTER

IN

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Obermedizinalrat Hofrat Professor Dr. *Hilger*

für das Wohlwollen und Interesse, welches er meinen Studien und besonders der vorliegenden Arbeit jederzeit entgegengebrachte, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Unter dem Namen Maté kommt teils mit Recht teils mit Unrecht eine sehr grosse Anzahl von Pflanzen in den Handel und es dürfte daher eine gewisses Interesse haben, wenigstens die im Handel hauptsächlich vorkommenden Sorten zu erwähnen, ehe auf die Untersuchungsresultate der einzelnen Forscher näher eingegangen wird. Die wesentlichsten Mengen der gesammelten Maté kommen aus Paraguay und Urugay und zwar in der Hauptsache von der Gattung Ilex angehörenden Pflanzen, z. B. Ilex paraguajensis, affinis, cuyabensis, dumosa, diuretica, concorpa, pseudothea, sorbilis, und andere, doch finden sich auch solche, welche in die verwandte Familie der Olacineae gehören z. B. Villarezia congonha, mugronata und andere mehr im Handel [1]). Es ist leicht verständlich, dass bei einer solch grossen Verschiedenheit der im Handel befindlichen Sorten — im ganzen ca 17 verschiedene — ferner wegen der grossen Schwierigkeit der Beschaffung reinen, stielfreien Materials, auch bei den von den einzelnen Forschern bestätigten chemischen Untersuchungen

[1]) Loesener, Bericht d. deutsch. phann. Gesellschaft, Jahrgang VI 1896 pag. 16—34.

teilweise ganz verschiedene Resultate gefunden wurden, wie aus nachfolgender Zusammenstellung der wichtigen bis jetzt in der Literatur sich vorfindenden Daten ersichtlich sein wird.

Schon im Jahre 1843 waren die Matéblätter Gegenstand der chemischen Untersuchung und zwar fand *Stenhouse*[1]) als ersten im Maté nachgewiesenen Bestandteil das Coffein. Der Gehalt an Coffein ist seit diesem ersten Nachweis wiederholt quantitativ bestimmt worden, es findet sich eine Zusammenstellung der von den einzelnen Forschern dabei gefundenen Resultate in einer ausführlichen Arbeit über „Ilex paraguayensis", welche *Kunz Krause*[2]) im Jahre 1893 veröffentlichte. Der Coffeingehalt der Matéblätter schwankt nach dieser Tabelle zwischen 0,12 und 1,8 %.

Über den Gehalt der Matéblätter an Mineralbestandteilen, Gerbstoff und Proteinstoffen fanden folgende Untersuchungen statt.

		Aschengehalt	Gerbstoff	Preteinstoffe
1867	Strauch[3])	5,2 %	20,8 %	5,9 %
1868	Peckolt	5,9—7,33 %	—	
1874	Hildwein	4,83—5,2—5,53 %	4,1—4,5—5,5 %	
1878	Robbins	5,0—10,9 %	10—16 %	
1878	Byasson	3,92 %	6,34 %	3,87 %
	Bing	5,72 %	5—5,8 %	

Byasson[4]) fand im Maté 0,63 % Harz 2,38 % Zucker, und 24 % warmlösliche Bestandteile.

Hildwein fand 2—4,5 % Fett und Harz.

---

[1]) Flückiger Pharm. d. Pflanzenreiches III. Aufl. 1891 pag. 647.

[2]) Archiv. d. Pharm. 231 pag. 616.

[3]) Jahresbericht 1867 pag. 150.

[4]) Pharm. Journ and Tranz (3) VIII pag. 605.

Nach *Bing* hat Maté einen Extraktgehalt von 28,89 %.

Ferner wurden als noch in den Matéblättern vorkommend folgende Substanzen erwähnt:

Spuren eines ätherischen Öls.

Spuren eines nach Tee riechenden Stearoptens.

Geringe Mengen eines amorphen Glykosides.

Ein Gemenge besonderer Wachsarten, welche von Arrata Matécersäure genannt werden.

Auch Gesamtanalysen der trockenen Blätter liegen vor und zwar findet:

Peckolt: Chlorophyll und Weichharz 6,2 % Harzsäure 2,0694 % Coffein 0,7678 % Matégerbsäure 1,2288 % Glykose 4,7084 % Bitterer Extrachivystoff 0,2033 % Extrachivstoff und organische Säuren 0,8815 % Stearopten 0,019 % Eiweiss, Dextrin und Salze 3,966 % Faserstoff und Wasser 79,97 %.

Kletzinsky: Extraktivstoff und Verlust 2,14 % Coffein 0,77 % Kaffeegerbsäure 1,35 % Gallussäure 0,22 % Zitronensäure 0,18 % Ilicin 0,25 % Fett und Wachs 3,88 % Chlorophyll 5,97 % aromatisches Harz 1,98 % Öl mit cumarinähnlichen Eigenschaften 0,05 % Eiweiskörper 4,32 % Pectinsubstantanzen 7,67 % Glykose und Gummi 4,12 % Mineralbestandteile (Asche) 7,05 % Cellulose 60,03 %.

Das Auftreten von Gerbsäure in den Matéblättern wurde zuerst von *Rochleder*[1]) beobachtet, während *Pfaff*[2]) früher schon die dem Kaffee als eigentümlich verwendete Kaffeegerbsäure isoliert hatte.

---

1) Jahresbericht 1847 und 1848 pag. 525.

2) Schweizer Journ. für prakt, Chemie und Physiologie. Bd. 61 pag. 487. Bd. 62 pag. 31.

Rochleder unterzog später[1]) die im Kaffee, Tee und Maté vorkommenden Gerbsäuren einer vergleichenden Untersuchung und stellte für die Kaffeegerbsäure die Formel $C_{16}H_9O_8$ auf. Er erklärte auch die im Kaffee und Maté vorkommenden Gerbsäuren für indentisch und wies nach, dass die Gerbsäure in den genannten Teearten an Coffein gebunden enthalten ist. Gleichzeitig untersuchte er auch den Einfluss des Luftsauerstoffs bei Gegenwart von Basen auf die Gerbsäure und das dabei resultierende Oxydationsprodukt die Viridinsäure[2])

Durch *Payen*[3]) wurde darauf die Kaffergerbsäureformel *Rochleder*s in $C_{14}H_8O_7$ abgeändert, welche letztere dann auch in einer weiteren Veröffentlichung von *Rochleder*[4]) angenommen wird. Es hält darin die Kaffeegerbsäure für zweibasisch wegen ihrer verschiedenen Bleisalze und spricht die Vermutung aus, sie sei der Aldehyd der Viridinsäure, wegen ihrer Eigenschaft Silbersalze zu reduzieren und unter Sauerstoffaufnahme in Viridinsäure überzugehen.

Vier Jahre darauf macht derselbe Autor[5]) die Mitteilung, dass bei der trockenen Destillation der sogenannten Kaffeegerbsäure Brenzkatechin entsteht und das die Kaffeegerbsäure durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im wesentlichen keine Ver-

---

[1]) Annalen Bd. 59 pag. 300. Bd. 63 pag. 193.

[2]) Annalen Bd. 63 pag. 193. Bd. 66 pag. 39.

[3]) Journ. Pharm. (3) X 266. Annales de chim de physique (3) 26. 108.

[4]) Annalen Bd. 66 pag. 35.

[5]) Annalen Bd. 82 pag. 194.

änderung erleidet, sondern nur eine geringe Menge durch Oxydation in Viridinsäure verwandelt wird.

Graham, *Stenhouse* und *Campbell*[1]) konnten *Rochleder*s Angaben, die Kaffeegerbsäure gebe bei der trockenen Destillation Brenzkatechin und sei mit der im Paraguaytee vorkommenden identisch, nicht bestätigen. Nach diesen Forschern wie auch nach *Arrata*[2]) enthält der Paraguaytee eine der Kaffeegerbsäure ähnliche, aber doch davon verschiedene Säure. Begründet wird diese mit der Angabe, die Matégerbsäure verbreite beim Erhitzen einen ganz anderen Geruch wie die Kaffeegerbsäure. Es ist nun selbstverständlich, dass eine derartige Geruchsdifferenz kein ernstliches Unterscheidungsmerkmal sein kann. Es haftet allerdings der Matégerbsäure ein nur sehr schwer zu entfernender, karakteristischer, aromatischer Geruch an, welcher wahrscheinlich jedoch nur auf die Gegenwart des von *Peckolt* im Maté aufgefundenen wohlriechenden Stearoptens zurückzuführen sein dürfte.

Hlasiwetz[3]) welcher im Jahre 1867 eine Untersuchung über Kaffeegerbsäure veröffentlicht, fand, dass dieselbe durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in Protocatechusäure übergeht, ferner, dass sie beim Kochen mit Kalilauge von spec. Gewicht 1,25 zerfällt in Kaffeesäure und einen Zucker, demnach Glykosidcharakter hat. Die erhaltene Kaffeesäure

---

[1]) Chem. Soc. Quart. Journal 9. 33. Ref. in Jahresbericht über Forstchritte der Chemie 1856 pag. 815. Stenhouse Annalen Bd. 89 pag. 244.

[2]) Garyz. chim. ital. 1877 pag. 366.

[3]) Annalen Bd. 142 pag. 219.

besitzt die empirische Formel $C_9H_8O_4$ und liefert bei der trockenen Destillation Brenzkatechin. Sie ist aufzufassen als eine dihydroxylierte Zimmtsäure. Der Zucker wird als nicht krystallisierbarer Limp erhalten, die Natur desselben festzustellen gelang dem Autor nicht.

Im Jahre 1893 veröffentlichte, wie schon erwähnt, *Kunz Krause*[1]) eine eingehende Arbeit über Ilex paraguayensis, welche in der Hauptsache von dem Gesichtspunkte ausging, ist Matégerbsäure identisch mit Kaffeegerbsäure oder nicht, Im Verlaufe seiner Untersuchungen kommt es zum Schlusse zu folgenden Resultaten:

Maté enthält neben den schon früher bekannten Bestandteilen noch

1. gebundenes Cholin

2. einen reduzierenden, aber nicht drehenden Zucker als Zersetzungsprodukt der Gerbsäure.

Maté ist frei von Ilixanthin.

Ferner die im Maté vorkommende Gerbsäure ist identisch mit Kaffeegerbsäure, denn es liefert bei der Spaltung dieselbe Dioxyzimmtsäure wie diese.

Der Verfasser gibt dann noch bemerkenswerte Angaben bezüglich des an die Kaffeesäure gebundenen Zuckers. Der Zucker lässt sich nach seiner Angabe leicht und vollständig mit Brom in der Kälte und mit verdünnter Salpetersäure in der Hitze abspalten. Er gibt die bekannten Glykosereaktionen und besonders ein krystallisierbares Osazon. Er unterscheidet sich von gewöhnlicher Glykose nur

[1]) Archiv d. Pharm. Bd. 231 pag. 613.

dadurch, dass er optisch inaktiv ist. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird der Zucker des Gerbstoffes nur unvollkommen abgespalten, auch bei Anwendung von Druck und heisser Salzsäure ist die Spaltung keine vollständige. Auf Grund seiner Untersuchungen nennt der Verfasser die Matégerbsäure in einer späteren Veröffentlichung [1]) Glykosyldioxyzimmtsäure.

Im vergangenen Jahre wurde nun im hiesigen Laporatorium für angewandte Chemie von *C. Griebel* Kaffeegerbstoff einer eingehenden Untersuchung unterworfen und derselbe kam zu folgenden wichtigen Resultaten:

Im Kaffee sind zwei Bestandteile enthalten mit den Eigenschaften des Gerbstoffes

a) die Chlorogensäure, welche in Verbindung mit Coffein und Kali normaler Bestandteil der Kaffeebohnen ist.

b) der sogenannte Gerbstoff, welcher frei in den Kaffeebohnen vorkommt.

Der Gerbstoff hat keinen Glykosidcharakter, da es bei keiner Spaltung gelang Zucker abzuspalten, es ist vielmehr derselbe anzusehen als Methylester der Chlorogensäure, letztere ist wieder eine esterartige Verbindung der Kaffeesäure mit bisher nicht isolierten Gruppen.

Auf Grund der vorstehenden, von den verschiedenen Forschern gefundenen Resultate, insbesondere aber zufolge der bei vorerwähnter Untersuchung des Kaffeegerbstoffes gefundenen Tatsachen, war es natürlich von grossem Interesse den Maté-

[1]) Chem. Centralblatt 1897 II 1176.

gerbstoff einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen, um zu sehen, ob Matégerbstoff in der Tat identisch ist mit Kaffeegerbstoff oder ob derselbe ein von diesem verschiedenes Verhalten aufweist. Es beschäftigt sich daher vorliegende Arbeit speziell mit Matégerbstoff im Vergleich gegen die beim Kaffeegerbstoff gefundenen Resultate, was umso leichter auszuführen war, als *C. Griebel* eine genügende Menge reinen Kaffeegerbstoffes zur Verfügung stellte, so dass die einzelnen Reaktionen, namentlich aber die Spaltungsversuche, mit beiden Gerbstoffarten nebeneinander ausgeführt werden konnten.

Behufs Orientierung über den Gehalt der Blätter an Gerbstoff wurden bevor in die eigentliche Arbeit der Gerbstoffdarstellung geschritten wurde, verschiedene Handelssorten der Matéblätter von mehreren Firmen untersucht und zum Schlusse ein Material ausgewählt, welches einen Gerbstoffgehalt von 6—8 % aufwies.

Bestimmung des Gehaltes an freiem und gebundenem Coffein.

Da *Rochleder*[1]) wie erwähnt, auf Grund seiner Untersuchungen erklärte, dass die Gerbsäure in den Matéblättern an Coffein gebunden sei und da ferner im Kaffee eine derartige Coffeinkaliverbindung vorlag, lag der Gedanke nahe, es werde auch im Maté eine ähnliche Coffeinverbindung enthalten sein. Um darüber genau orientiert zu werden, wurde zunächst eine Coffeinbestimmung des freien Coffeins ausgeführt und nach Entfernung desselben auf gebundenes Coffein untersucht.

[1]) Annalen Bd. 59 pag. 300. Bd. 63 pag. 193.

Zur Bestimmung des freien Coffeins wurden 20 gr grob gepulverter Blätter im Soxhletapparat zunächst zur Entfernung der Fettsubstanzen mit Petroläther einige Stunden extrahiert, der Petrolätherauszug vollkommen entfernt und darauf die Extraction erst mit Äther, dann mit Chloroform bis zur vollständigen Erschöpfung vorgenommen. Die beiden durch gelöstes Chlorophyll tief grün gefärbten Auszüge wurden vereinigt, die Flüssigkeit destilliert und der eine Menge Chlorophyll enthaltende Rückstand in demselben Kolben durch Erhitzen mit Phosphorschwefelsäure unter Zusatz von etwas Kupferoxyd und einigen Tropfen Platinchlorid zerstört. Die vollkommen hell gewordene Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit Natronlauge übersättigt und in der bekannten Weise im Kjeldahlapparat der Ammoniak mit Wasserdampf überdestilliert. In der Vorlage befanden sich 50 ccm $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure. Nachdem ca 100 — 150 ccm übergangen waren wurde die Destillation unterbrochen, das Destillat kurze Zeit zum Sieden erhitzt, um die Kohlensäure auszutreiben, rasch abgekühlt und die überschüssige Schwefelsäure mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge zurücktitriert, wobei Lackmus als Indicator angewendet wurde.

Von dem gebildeten Ammoniak wurden von der vorgelegten Säure neutralisiert

16,5 ccm und 17,20 ccm

da 1 ccm = 0,00485 gr Coffein entspricht, so ergibt sich ein Gehalt an freiem Coffein von

0,077 Coffein = 0,40 %
0,082 „ = 0,42 „

Die auf diese Art vollkommen von jeder Spur nicht gebundenen Coffeins befreiten Blätter wurden nunmehr zur Untersuchung auf gebundenes Coffein mit Wasser ausgekocht, die wässerige Lösung eingedampft mit Bleihydroxyd und Sand gemischt, nach dem Trocknen in eine Filtrierpapierpatrone gefüllt und im Soxhletapparat extrahiert. Die Chloroformlösung wurde verdunstet, der Rückstand mit Chlorwasser eingedampft und mit Ammoniak befeuchtet. Es zeigte sich gar keine Veränderung. Bei Anwesenheit von Coffein hätte die Murexidreaktion eintreten müssen.

Eine weitere Probe wurde ausgeführt, indem ein Teil Matéblätter, aus welchem das freie Coffein vollkommen entfernt war, mit Wasser ausgekocht wurden. Die wässerige Abkochung wurde darauf um das gebundene Coffein in Freiheit zu setzen längere Zeit mit konz. Natriumkarbonatlösung gekockt und nach dem Erkalten mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Auch hier konnte nach dem Verdunsten des Äthers keine Murexidreaktion erhalten werden.

Um ganz sicher zu gehen, wurde eine weitere Probe in der Weise ausgeführt, dass 20 gr von freiem Coffein befreiter Matéblätter mit Wasser ausgezogen und mit verdünnter Kalilauge gekocht wurden. Die Flüssigkeit wurde darauf mit Sand zur Trockne eingedampft, in eine Patrone gefüllt und im Soxhletapparat mit Äther ausgezogen, der Äther abdestilliert, der Rückstand mit Phosphorschwefelsäure behandelt und ebenfalls im Kjeldahlapparat destilliert. Es wurden nach dem Aufkochen

des Destillates zur Sättigung der vorgelegten 50 ccm $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure genau 50 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge gebraucht. Es war somit der Beweis erbracht, dass in den Mattéblättern nur freies und kein gebundenes Coffein sich befindet, es kann also *Rochleder*s Angabe nicht bestätigt werden. Durch vorstehende Untersuchung ist dann auch ferner der Beweis geliefert, dass in den Matéblättern nicht ebenso wie in den Kaffeebohnen sich ein chlorogensaures Coffein-Kali als normaler Bestandteil vorfindet.

Darstellung des Gerbstoffes.

Bisher wurde der Gerbstoff meist nach dem von *Rochleder*[1]) über die Gewinnung des Kaffeegerbstoffes veröffentlichten Verfahren dargestellt. Derselbe extrahierte das gerbstoffhaltige Material mit wässerigem Alkohol, fällte darauf die alkoholische Lösung mit basisch essigsaurem Blei und zerlegte mit Schwefelwasserstoff. Es wurden bei dieser Methode jedoch stets eine Reihe von Körpern darunter auch Zucker mit ausgefällt, welche sich nur sehr schwer oder auch gar nicht mehr aus dem Bleiniederschlag entfernen liessen, so dass sie nach der Zerlegung des letzteren durch Schwefelwasserstoff wieder in die wässerige Lösung übergingen. Um dies zu vermeiden wurde versucht möglichst viele Körper zu entfernen, ehe an die Ausfällung des Gerbstoffes gegangen wurde, um auf diese Art einen von fremden Beimengungen möglichst freien Körper zu erhalten. Nach vielen vergeblichen Versuchen, welche mit allen möglichen Extractionsmitteln

[1]) Jahresberichte 1847 u. 1848 pag. 525. Annalen Bd. 59 pag. 300.

vorgenommen wurden, gelang es nach folgender Methode einen vollkommen reinen Gerbstoff zu erhalten.

Die möglichst fein geschnittenen und von Stielen befreiten Blätter wurden in einem Extraktionsapparat der Firma Bitter in Elberfeld zuerst mit Petroläther, darauf mit Äther und zum Schlusse mit Chloroform extrahiert, bis die ablaufende Flüssigkeit völlig farblos war und die Blätter also von Chlorophyll, Fett, Wachs und Coffein vollkommen befreit waren. Zur Entfernung des anhaftenden Äthers und Chloroforms liess man die Blätter lufttrocken werden und digerierte darauf dieselben mit Wasser auf dem Dampfapparate bei einer Temperatur von etwa 70 - 80° ein bis zwei Stunden. Ein Auskochen mit Wasser wurde vermieden, weil dadurch eventuell andere schwerer lösliche Stoffe mit in Lösung gegangen wären, der Gerbstoff sich aber auch schon bei niederer Temperatur leicht in Wasser löst. Nach Beendigung des Digerierens wurden die Blätter durchgeseit, in einer Presse ausgepresst, der Pressrückstand nochmals mit Wasser digeriert und und wieder ausgepresst. Die beiden dunkelbraunen wässerigen Auszüge, von denen der erste eine Menge Pectinsubstanzen und Zucker enthielt, während der zweite wesentlich weniger verunreinigt war, wurden nach dem Absitzen filtriert und getrennt folgendermassen weiter verarbeitet. Der filtrierte wässerige Auszug wurde in einem Vaccuumapparat unter etwas verminderten Druck — zwecks Vermeidung von Oxydation — bis zur Sirupskonsistenz eingedampft, dieser letztere unter fortwährendem Umrühren in soviel überschüssigen

absoluten Alkohol eingegossen, dass auf weiteren Zusatz desselben keine Fällung mehr eintrat. Durch dieses Eingiessen in Alkohol wurden Pektinkörper, Mineralbestandteile und ein Teil Gerbstoff, welcher, wie sich bei einer gelegentlichen Untersuchung herausstellte, an Calcium gebunden war, ausgefüllt. Die alkoholische Lösung, welche den freien Gerbstoff gelöst enthielt wurde filtriert, der Alkohol abdestilliert, der zähe dunkelbraune Rückstand mit destilliertem Wasser aufgenommen wieder filtriert und nunmehr erst wurde mit neutralem Bleiacetat vollkommen ausgefällt. Der hochgelbe Bleiniederschlag wird abgesaugt und muss lange mit heissem Wasser gewaschen werden, um den Zucker vollkommen auszuwaschen. Ein Gehalt von Zucker fand sich in jedem Bleiniederschlag, obwohl derselbe eigentlich durch neutrales Bleiacetat nicht ausgefällt wird, es scheint daher, dass er mechanisch mit niedergerissen wird. Bei dem Auswaschen mit heissem Wasser läuft das Waschwasser immer gelb ab, es dürfte dies in der Löslichkeit der Bleigerbstoffverbindung in heissem Wasser seinen Grund haben. Der noch feuchte gelbe Bleiniederschlag wurde nun sofort, da er sich bei längerem Liegen an der Luft grün färbt, mit destilliertem Wasser angerieben, durch ein Seihtuch koliert und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte zerlegt. Letzterer wird nur bis zu einem ganz schwachem Überschuss eingeleitet, ein grosser Überschuss ist dem Gerbstoff schädlich. Die vom Schwefelblei abfiltrierte, goldgelbe, sauer reagierende Flüssigkeit wurde nunmehr in einem kleinen Vaccuumapparate bis zur zähen Konsistenz eingedampft, zum Erkalten

mit der Schale in Exsiccator gebracht und dieser evaccuiert. Die Masse bläht sich dabei stark auf und lässt sich nach dem Trocknen leicht zu einem hellgelben Pulver zerreiben. Zur weiteren Reinigung dieses Rohgerbstoffes löst man denselben in absolutem Alkohol, filtriert und giesst die alkoholische Lösung unter Umrühren in überschüssigen vollkommen wasserfreien Äther. Wasserfrei muss derselbe sein, weil sich der Gerbstoff andernfalls als zähe braune Masse zu Boden setzt, während er in wasserfreiem Äther in fast weissen grossen Flocken sich abscheidet. Es wird nun abgesaugt, mit Äther ausgewaschen, sofort in einen Exsiccator gebracht, welcher Phosphorpentoxyd enthält und derselbe evaccuiert. Es ist unbedingt nötig, dabei sehr rasch zu arbeiten und den Gerbstoff möglichst wenig mit der Luft in Berührung kommen zu lassen, denn derselbe in diesem Zustande äusserst hygroskopisch und färbt sich sehr leicht an den Stellen, welche mit der Luft in Berührung kommen, dunkel.

Der auf diese Art erhaltene und getrocknete Gerbstoff ist ein fast weisses, ziemlich hygroskopisches, nahezu vollkommen aschefreies Pulver, von stark adstringierendem Geschmack, welches sich beim Erhitzen schon etwas über 100° unter Aufblähen zersetzt. Es ist leicht löslich in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, Aceton und Eisessig, weniger leicht in Essigäther, unlöslich in Äther und Chloroform. Nach keiner der vielen anderen Methoden gelang es, ein so gleichmässig zusammengesetztes Produkt zu erhalten, welches sich in sämtlichen vorstehenden Lösungsmitteln klar gelöst hätte. Auch bei einem

Versuche, bei welchem der Gerbstoff nach *Kunz Krauses*[1]) Angabe hergestellt wurde, gelang dies nicht, es resultierte vielmehr ein dunkelbrauner Gerbstoff von wechselnder Zusammensetzung, welcher sich nur in heissem Wasser vollkommen klar löste und beim Erkalten desselben sich wieder trübte.

Die wässerige stark sauer reagierende Lösung des Gerbstoffes zeigte folgende Reaktionen. Es sei gleich erwähnt, dass sämtliche Reaktionen auch mit Kaffeegerbstoff vorgenommen wurden und ein in jeder Beziehung mit Matégerbstoff übereinstimmendes Resultat ergaben.

Die wässerige Lösung des Gerbstoffes dreht das polarisierte Licht nach links. Aus der wässerigen Lösung kann der Gerbstoff durch Kochsalz ausgesalzen werden.

Leim- und Eiweisslösungen, sowie Albuminate werden sofort gefällt.

Brechweinsteinlösung erzeugt eine gelbliche Fällung.

Chloralhydrat gibt ebenfalls einen gelben Niederschlag.

Mit Silbernitrat entsteht in einer konzentrierten Gerbstofflösung ein gelblichweisser Niederschlag, welcher sich auf weiteren Zusatz von Wasser wieder auflöst, es tritt jedoch bald — beim Erwärmen sofort — Reduktion unter Spiegelbildung ein. Ammoniakalisches Silbernitrat wird schon in der Kälte sofort beim Zusatz reduziert.

Eine mit etwas Alkali versetzte Gerbstofflösung wird zunächst rotgelb, dann bei längerem Stehen

[1]) Archiv. d. Pharm. 231 pag. 620.

an der Luft allmählich grün, infoge der Oxydation und dadurch gebildeter Viridinsäure. Eine solch oxydierte Lösung kann durch Reduktionsmittel z. B. Natrium, amalgam wieder entfärbt werden. Am besten bildet sich die Viridinsäure, wenn man eine schwach ammoniakalische Gerbstofflösung der Oxydation aussetzt.

Die salzartigen Verbindungen beider Gerbsäuren sind nur in neutralen Lösungen unlöslich das heisst, es entstehen in den verdünnten wässerigen Lösungen derselben durch Metallsalze nur nach vorheriger Neutralisation Niederschläge.

Bariumhydroxyd sowie Bleiacetat erzeugen in der wässerigen Lösung schön gelbgefärbte Niederschläge, welche sich leicht in verdünnten Säuren sowie in Alkalien lösen.

Ferrichlorid gibt in verdünnter Lösung zugegeben eine schön dunkelgrüne Färbung, welche auf Säurezusatz verschwindet, auf Zusatz von Natriumkarbonat in braun übergeht unter gleichzeitiger Abscheidung von Ferrihydroxyd. Aus konzentrierten Lösungen scheidet Ferrichlorid einen schwarzgrünen Niederschlag aus, gleichzeitig wird ein Teil des Ferrichlorids zu Ferrosalz reduziert, was man dadurch nachweisen kann, dass das Filtrat mit Ferricyankali starke Eisenoxydulreaktion gibt.

Mit Ferricyankali entsteht bei gewöhnlicher Temperatur keine Färbung, beim Erwärmen aber färbt sich die Flüssigheit schnell grün.

Kupfersulfat ruft einen gelblichgrünen Niederschlag hervor, der auf Zusatz von Ammoniak ver-

schwindet, während die Flüssigkeit tief grüne Farbe annimmt.

Quecksilberchlorid wird in salzsaurer Lösung nicht reduziert. *Fehling*sche Lösung wird erst bei längerem Kochen und auch dann nur schwach reduziert.

Rauchende Salpetersäure, sowie Ammonmolybdat rufen eine blutrote Färbung hervor.

Uranylacetat erzeugt einen braunen Niederschlag.

Auf Zusatz von Bromwasser erhält man einen roten Niederschlag.

Kaliumdichromat gibt dunkelgrauen Niederschlag, wie auch *Rochleder* beobachtet hatte, während *Kunz Krause*[1]) bei seinen Versuchen dadurch keine Fällung erhalten konnte.

Wird trockener Gerbstoff vorsichtig mit Chlorzink zusammengeschmolzen, so erhält man eine blutrote Schmelze.

Auch Mandelins Reagens löst beide Gerbstoffarten mit roter Farbe, welche auf Zusatz von Wasser verschwindet.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werte:

0,1299 g Substanz gaben 0,2398 g CO_2 und 0,0650 g H_2O.

0,0888 g Substanz gaben 0,1647 g CO_2 und 0,0438 g H_2O

dies entspricht der Formel $C_{17}H_{22}O_{11}$.

Berechnet sind:	Gefunden sind:
C = 50,74 %	C = 50,35 50,59 %
H = 5,51 „	H = 5,59 5,51 „

[1]) Archiv d. Pharm. Bd. 231 pag. 628.

Salze des Gerbstoffes.

Salze des Matégerbstoffes sind nur sehr wenige bekannt, da deren Herstellung sehr schwierig ist und der Metallgehalt derselben grosse Schwankungen aufweist. Das Natriumsalz, welches *Kunz Krause*[1]) aus alkoholischer Gerbstofflösung durch Zusatz von metallischem Natrium herstellte, konnte derselbe wegen zu grosser Hygroskopität nicht analisieren. Ziemlich gleichmässig zusammengesetzte Alkaliverbindungen konnten jedoch erhalten werden, nach der auch bei der Arbeit über Kaffeegerbstoff angewandten Methode. 15 g Gerbstoff wurden in ca. 300 g absolutem Alkohol gelöst, darauf wurde tropfenweise unter fortwährendem kräftigen Umschütteln eine stark verdünnte absolut alkoholische Ätzkalilösung (1 : 200) zugesetzt. Es bildet sich beim Eintropfen momentan ein intensiv gelber Niederschlag, welcher aber beim Umschütteln sofort wieder weiss wird. Der Zusatz von Alkali wurde solange fortgesetzt bis die Reaktion neutral oder ganz schwach alkalisch war. Die gebildete Kaliverbindung wurde abgesaugt, direkt wieder in Wasser gelöst, mit neutralem Bleiacetat gefällt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und zur Trockene eingedampft. Darauf wieder in absolutem Alkohol gelöst und wieder mit absolut alkolischer Ätzkalilösung gefällt jedoch nur bis zur neutralen Reaktion. Nun wurde sofort an der Pumpe abgesaugt mit Alkohol und Äther ausgewaschen und im Vakkuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die zweimalige Behandlung mit Ätz-

[1]) Archiv d. Pharm. 236 pag. 568

kali war nötig, weil es auf andere Weise nicht gelungen war ein einheitliches Präparat zu erhalten.

Die getrocknete Alkaliverbindung blildete ein äusserst voluminöses, ziemlich hygroskopisches, gelblichweisses Pulver, welches sich leicht in Alkohol, Essigäther und Eisessig löste und alle Reaktionen des Gerbstoffes zeigte.

0,2263 g Kaliumverbindung ergaben 0,043 g Kaliumsulfat = 8,53 % Kalium. 0,1987 g Kaliumverbindung ergaben 0,0381 g Kaliumsulfat = 8,61 % Kalium. Ferner:

0,154 g Substanz gaben 0,253 g CO_2 und 0,0691 g H_2O.

0,1448 g Substanz gaben 0,238 g CO_2 und 0,0668 g H_2O.

Vorstehende Werte entsprechen einer Substanz der Formel $C_{17}H_{22}O_{12}K$.

Berechnet dafür:	Gefunden:
C = 44,61 %	C = 44,81 44,83 %
H = 4,84 „	H = 5,02 5,16 „
K = 8,56 „	K = 8,53 8,61 „

Die Rubidiumverbindung, welche ebenfalls nach vorstehender Methode hergestellt wurde, dürfte eine der Kaliverbindung analoge Zusammensetzung besitzen

Berechnet = 16,93 % Rb Gefunden = 16,69 % Rb

Baryum- und Bleiverbindungen sind in ihrem Metallgehalt sehr schwankend, ein ziemlich gleichmässiges Bleisalz wurde erhalten durch Fällung einer durch Ammoniak genau neutralisierten Lösung mit neutralem Bleiacetat. Hierbei ist es notwendig, rasch zu arbeiten, da das Bleisalz, namentlich wenn

es auf der Saugpumpe länger mit der Luft in Berührung kommt, sich durch Oxydation sehr rasch grün färbt.

0,3927 g Substanz ergaben 0,2485 $PbSO_4$ = 43,22 % Pb.

0,4493 g Substanz ergaben 0,2863 $PbSO_4$ = 43,52 % Pb.

Es würde dies auf die Formel $(C_{17}H_{19}O_{11})_2Pb_3$ stimmen, welche 43,74 % Pb verlangt.

Eine künstliche Darstellung des chlorogensauren Koffeinkalis wurde wiederholt versucht, indem eine bestimmte Menge vorstehender Kaliverbindung in wenig Wasser gelöst und die berechnete Menge Coffein in heissem Alkohol gelöst zugegeben wurde. Trotzdem stets in molekularen Verhältnissen und mit grösster Genauigkeit gearbeitet wurde, waren zunächst alle Versuche vergeblich. Später gelang es, bei vermindertem Druck und starker Abkühlung eine ganz geringe Menge der Verbindung krystallinisch in kleinen Wärzchen zu erhalten. Doch war die Ausbeute nur gering und bei dem Versuche zur Reinigung umzukrystallisieren zerlegte sich die Verbindung wieder in ihre Componenten. Leider konnten die Versuche wegen Mangels an Material nicht fortgesetzt werden, doch kann schon jetzt konstatiert werden, dass es bei entsprechender Behandlung möglich sein wird die Verbindung auch aus dem Metégerbstoff herzustellen, jedoch ist deren Gewinnung mit ungleich grösseren Schwierigkeiten verbunden als beim Kaffeegerbstoff.

Methoxylbestimmung des Gerbstoffes.

Um nachzuweisen, ob und wieviel Methoxylgruppen im Gerbstoff vorhanden sind, wurde eine Methoxylbestimmung nach *Zeisel* ausgeführt. Eine gewogene Menge Gerbstoff wurde mit 10 ccm konzentrierter Jodwasserstoffsäure im Glycerinbad in einem kleinen Kölbchen erhitzt. Letzteres war mit einem nach *Zeisels* Angabe konstruierten schräg aufwärts gerichteten Kühler verbunden. Am Ende des Kühlers befand sich in einer Kugelröhre eine Anreibung von rotem Phosphor und daran anschliessend in einem Kölbchen eine 2%ige alkoholische Silbernitratlösung. Der übergehende Jodwasserstoff wird durch den rotem Phosphor von dem mitübergegangenen Jod befreit und verbindet sich dann mit dem Silbernitrat zu einer Verbindung von $AgIAgNO_3$. Um diese Verbindung zu zerstören wird auf 500 ccm mit Wasser verdünnt, zur Hälfte eingedampft, mit verdünnter Salpetersäure versetzt, abermals eingedampft, darauf abfiltriert und das getrocknete AgJ gewogen.

0,1456 Gerbstoff ergaben 0,797 AgI = 7,22% Methoxyl.

0,2754 Gerbstoff ergaben 0,1527 AgI = 7,32% Methoxyl.

Berechnet wurde für eine Methoxylgruppe 7,71% Methoxyl.

Acetylierung des Gerbstoffes

Eine Acetylverbindung der Matégerbsäure ist bisher noch nicht dargestellt worden, während eine

solche des Kaffeegerbstoffes sowohl von *Rundquist*[1]), welcher eine Hexaacetylverbindung wie auch von *Griebel*, welcher eine Pentaacetylverbindung erhielt, dargestellt worden war. Um zu erfahren, ob sich der Matégerbstoff auch hierin analog dem Kaffeegerbstoff verhält wurde direkt nach der Angabe von *Griebel* verfahren, bei welcher derselbe die am besten übereinstimmenden Resultate erhalten hatte. Zu diesem Zweck wurden 10 g Gerbstoff mit ca. 15 g fein zerriebenen entwässertem Natriumacetat in 100—150 ccm Eisessig gelöst und hierauf in die Mischung langsam unter stetigem Umrühren tropfenweise etwa 50 g Acetylchlorid zugefügt bis alles ausgefallen und keine Farbenveränderung mehr eintrat. Während der ganzen Operation ist es sehr zweckmässig durch Einstellen in kaltes Wasser zu kühlen. Es ist unbedingt notwendig, dass das angewandte Acetylchlorid im Überschuss vorhanden ist, bei den oben angegebenen Mengenverhältnissen dürfte dies wohl meist der Fall sein. Während des Zusatzes von überschüssigem Acetylchlorid nimmt die Flüssigkeit vorübergehend eine gelbliche Färbung an. Man lässt dann 24 Stunden stehen, giesst unter Umrühren in viel kaltes Wasser und salzt durch Zusatz einer konzentrierten reinen Kochsalzlösung den Körper aus. Das so erhaltene Acetylderivat ist jedoch noch nicht vollkommen analysenrein, sondern es wird zu diesem Zwecke nochmals in Essigsäureanhydrid gelöst und darauf in viel Äther gegossen. Es scheidet sich dabei die Acetylverbindung in schön weissen

[1]) Chem. Zentralblatt 1901 II.

Flocken ab, allerdings findet dabei ein beträchtlicher Verlust statt, da die Fällung durch Äther nur eine unvollkommene ist. Nun wird abgesaugt, mit warmem Wasser ausgewaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im Waschwasser und im Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die fertige Acetylverbindung bildet ein weisses äusserst voluminöses Pulver, welches beim Erhitzen schon bei ca. 96° unter Zusetzung schmilzt. Lösungsmittel sind Eisessig, Essigsäureanhydrid, Aceton, Alkohol und Methylalkohol, unlöslich ist dieselbe in Wasser und Äther etc. Durch Säuren wird der Körper nicht leicht zersetzt, sogar konzentrierte Salzsäure löst ihn beim Erwärmen ohne Zersetzung auf zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher er auf Zusatz von viel Wasser wieder in weissen Flocken abgeschieden wird. Konzentrierte Salpetersäure löst mit gelber Farbe und auch aus dieser Lösung wird die Acetylverbindung durch Wasser wieder abgeschieden jedoch in gelben Flocken. Schwefelsäure löst mit brauner Farbe, welche auf Zusatz von Wasser in rot übergeht mit bläulicher Fluorescenz. Die alkoholische Lösung wird durch ammoniakkalisches Silbernitrat nicht in der Kälte wohl aber beim Erwärmen reduziert. In Kalilauge löst sich die Verbindung mit gelb-brauner Farbe, welch' letztere dann nach einiger Zeit in Braun übergeht.

Ergebnisse der Elementaranalyse:

0,1146 g angewandte Substanz ergaben 0,227 g CO_2 und 0,0544 g H_2O.

0,1298 g angewandte Substanz ergaben 0,2570 g CO_2 und 0,0658 g H_2O.

Es würde dies ebenfalls wie beim Kaffeegerbstoff einer Pentaacetylverbindung entsprechen von der Formel $C_{27}H_{32}O_{16}$.

Berechnet:	Gefunden:	
C = 54,17 %	C = 54,02	54,00 %
H = 5,26 „	H = 5,31	5,67 „

Die vorhandenen Acetylgruppen wurden in folgender Weise bestimmt. In einen Kjeldahlkolben wurde eine abgewogene Menge der Substanz gegeben, mit konzentrierter Kalilauge verseift und mit Phosphorsäure übersättigt. Hierauf wurde der Kolben in den Kjeldahlapparat eingefügt und ein Kolben vorgelegt, in welchem sich so viel destilliertes Wasser befand, dass der Kühler darin eintauchte. Es ist von grosser Wichtigkeit, dass sämtliche Verschlüsse des Apparates dicht sind, da sonst das Resultat gar nicht zu gebrauchen ist. Es wurde dann erhitzt rasch abdestilliert, auf den Rückstand nach dem Erkalten wiederum Wasser gegossen und wieder abdestilliert. Die Destillation muss solange wiederholt werden bis das Destillat nicht mehr sauer reagiert, was ungefähr eine 6 bis 8 malige Wiederholung erfordert. Das Destillat wurde dann am Rückflusskühler kurze Zeit erhitzt, rasch abgekühlt und mit 1/10 Normalkalilauge titriert. Es sind die durch die Titration erhaltenen Zahlen nicht ganz genau, da bei der Destillation sich durch Zersetzung des Gerbstoffes geringe Mengen flüchtiger organischer Säuren bilden, welche etwas Kalilauge binden, doch ist der Fehler so gering, dass er auf das Resultat keinen Einfluss hat.

Zur Bestimmung der Acetylgruppen wurden angewandt:

0,2658 g gebrauchte ccm 1/10 Normalkalilauge 21,80
0,2189 g „ „ „ „ 18

Dies entspricht einem % Gehalt von 35,23 und 35,35% Acetyl. Die der Berechnung zu Grunde gelegte Formel verlangt 35,11% Acetyl, woraus zu ersehen ist, dass wir hier eine Pentaacetylverbindung vor uns haben genau wie beim Kaffeegerbstoff. Es verhält sich also auch hierbei der Matégerbstoff genau wie der Kaffeegerbstoff. Auch in ihren Reaktionen sind die Acetylverbindungen beider Gerbstoffarten ganz übereinstimmend.

Regeneration des Gerbstoffes aus der Acetylverbindung.

In einem kleinen Kölbchen wurden 3 g der Acetylverbindung mit frisch bereitetem Bleihydroxyd etwa 15 Minuten gekocht, worauf sich bald das gelbe Bleigerbstoffsalz bildete, welches abgesaugt, ausgewaschen, in Wasser suspendiert und durch Schwefelwasserstoff zelegt wurde. Die abfiltrierte wässerige Gerbstofflösung wurde nun mehr eingedampft und getrocknet.

Der regenerierte Gerbstoff ist von etwas dunklerer Farbe als der ursprüngliche, verhält sich aber in seinen Reaktionen genau wie der Urkörper. Um die Ausbeute zu verbessern wurde noch ein Versuch durch Abspaltung der Acetylgruppen durch Aetzkali gemacht, das Resultat war dasselbe. Bei diesem Versuche wurde nach dem Kochen mit der verdünnten Kalilauge sofort mit Essigsäure übersättigt und abfiltriert. Die saure Lösung wird wieder neutralisiert mit Bleiacetat gefällt und mit

Schwefelwasserstoff zerlegt. Trotz der kurzen Einwirkung des Alkalis tritt doch schon eine Veränderung des Gerbstoffmoleküls ein, denn bei einer mit dem regnerierten Gerbstoff vorgenommenen Elementaranalyse differierte sowohl Kohlenstoff wie Wasserstoff bedeutend gegen die ursprüngliche Zusammensetzung.

Benzoylierung des Gerbstoffes.

10 g Gerbstoff wurden in einem Becherglase in wenig Wasser gelöst mit etwa 50 g Benzoylchlorid übergossen und dann solange mit Natronlauge versetzt bis deutliche alkalische Reaktion vorhanden war. Nachdem man kurze Zeit gekocht hatte, — es ist dabei zu beachten, dass Reaktion alkalisch bleiben muss, nötigenfals muss noch etwas Kalilauge zugesetzt werden — wurde abgekühlt. Beim Erkalten scheidet sich neben einer grossen Menge Benzoylsäure, das Benzoylderivat als feste braune harzige Masse ab. Man entfernt die Hauptmengen Benzoesäure dadurch, dass man zunächst die überstehende Flüssigkeit abgiesst, darauf mit destilliertem Wasser wiederholt erwärmt und jedesmal wieder abgiesst. Die Benzoylverbindung wird dann in Essigäther gelöst und in Alkohol eingegossen. Auch diese Operation wird mehrere Male wiederholt, so dass zum Schlusse nur noch ganz geringe Mengen von Benzoesäure vorhanden sind, welche man durch Ausschütteln mit Aether entfernt, bis derselbe beim Verdunsten auf dem Uhrglase keinen Rückstand mehr hinterlässt.

Nach dem Trocknen ist das Benzoylderivat ein fast weisses, voluminoses Pulver, welches zwischen 164 u. 168° zu einer dunkeln zähen Flüssigkeit schmilzt.

Durch die Elementaranalyse wurden folgende Zahlen erhalten·

0,1322 g Substanz ergaben 0,3196 g CO_2 und 0,0586 g H_2O

0,2060 g Substanz ergaben 0,4952 g CO_2 und 0,0892 g H_2O

Diese Werte entsprechen einer Pentabenzoylverbindung, welcher die Formel zukommen würde $C_{47}H_{42}O_{16} = C_{17}H_{17}O_{11}(C_6H_5(O)_5$

Berechnet:	Gefunden:	
C = 65,41%	C = 65,94	65,56%
H = 4,90%	H = 4,95	4,84%

Die Verbindung ist leicht löslich in Eisessig-Essigäther, unlöslich in Aceton, Aether und Alkohol. Durch Wasser wird sie nur sehr schwer zersetzt, ebenso greifen Säuren nicht leicht an. Konzentrierte Kalilauge löst sie unter Gelbfärbung und Zersetzung.

Bromierung des Gerbstoffes.

Kunz Krause[1]) versetzte die wässerige Lösung des Matègerbstoffes mit Bromwasser, es wird dabei, wie schon *Hlasiwetz* vor ihm beobachtet hatte, das Brom zunächst unter Entfärbung absorbiert, worauf sich bei weiterem Zusatz die Flüssigkeit dunkelbraun, später orangerot färbt und schliesslich ent-

[1]) Archiv d. Pharm. Bd. 231 pg 637.

steht ein bedeutender hellrotbrauner amorpher Niederschlag eines Bromderivats, welches nach dem Trocknen ein gelblich-braunes Pulver bildet, sich in Ammoniak zu einer goldgelben Flüssigkeit löst, aus der es beim Uebersättigen mit Säuren als gelbbrauner amorpher Niederschlag erhalten wird. *Kunz Krause* untersuchte diese Verbindung und fand darin 32,98% Brom. Da er in dem Filtrate Zucker nachweisen konnte, spricht er den Körper an Monobromkaffeesäure, weil der Gerbstoff durch Einwirkung des Brom in Zucker und Kaffeesäure gespalten werde und weil er mit reiner Kaffeesäure ein ähnlich zusammengesetztes Präparat erhalten hat. Bei der Darstellung des Bromkörpers wurde, da die durch Einwirkung von Bromwasser erhaltenen Verbindungen in ihrer Zusammensetzung ziemlich wechselnd sind, direkt mit Brom gearbeitet, in dem 5 g Gerbstoff in möglichst wenig, ungefähr 10 ccm, Eisessig gelöst und etwa die doppelte Menge Brom tropfenweise zugesetzt wurde. Die Flüssigkeit muss deutlich nach Brom riechen und wird dann etwa 12—24 Stunden stehen gelassen. Darauf giesst man die dunkelbraune, noch freies Brom enthaltende Flüssigkeit unter Umrühren in viel überschüssiges Wasser wobei sich der Bromkörper in Form von roten Flocken abscheidet. Nach dem Absetzen wird abgegossen und abgesaugt, der Niederschlag nochmals in Eisessig gelöst und wiederum durch Eingiessen in Wasser gefällt. Der auf diese Art gereinigte Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen bis zum Verschwinden der Bromreaktion und im Exsiccator getrocknet.

Die Bromverbindung ist ein dunkelrotes Pulver das bei ca 105° unter Zusetzung schmilzt. Lösungsmittel sind Aether, Alkohol, Eiessig, Essigaether und Chloroform. In Ammoniak und Kalilauge löst es sich mit braunroter Farbe und wird durch Säuren wieder in bräunlichen Flocken abgeschieden. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün und auf Zusatz von Natriumkarbonat scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag aus.

Eine Brombestimmung nach *Carius* lieferte nachstehende Resultate.

0,1754 g Substanz gaben 0 1820 g AgBr= 44,15% Brom.

0,1900 g Substanz gaben 0,1982 g AgBr= 44,37% Brom.

Diese Werte würden auf eine Tetrabromverbindung stimmen, welche 44,55% Brom verlangt. Also auch in dieser Beziehung ist eine vollkommene Uebereinstimmung des Matégerbstoffes mit dem Kaffeegerbstoff vorhanden, gleichzeitig ist aber auch durch vorliegende Bromverbindung der Beweis erbracht, dass bei der Bromierung das ganze Gerbstoffmolekül in Reaktion tritt, nicht aber wie *Kunz Krause* annahm das Spaltungsprodukt desselben die Kaffeesäure.

Spaltung des Gerbstoffes.

Spaltungsversuche des Matégerbstoffes sind bisher in der Hauptsache nur von *Kunz Krause* [1]) ausgeführt worden. Derselbe führt Spaltungen aus

[1]) Archiv d. Pharm. Bd. 231 pag. 638.

mit verdünnter Salzsäure bei gewöhnlichem und bei erhöhtem Druck und erhält dabei eine teilweise Spaltung in optisch in aktive Glykose. Glatt geht nach seiner Angabe die Spaltung des Matégerbstoffs vor sich, durch Behandeln mit Brom oder salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure. Die erhaltenen Spaltungsprodukte sind Glykose und Kaffeesäure. Die Glykose ist ein krystallisiationsunfähiger optisch inaktiver Syrup, welcher alle Glykosereaktionen gibt, auch konnte daraus ein Osazon erhalten werden. *Kunz Krause* erklärt daher, dass die im Maté frei vorkommende Zuckerart von zersetzter Gerbsäure herrühre. Er untersuchte ferner die Kaffeesäure, welche er in grösseren Mengen bei der Verseifung des Matégerbstoffes mit Kali erhalten hatte, und kommt, wie schon früher erwähnt, zu dem Schlusse, dass die Kaffeesäure, welche durch Spaltung des Matégerbstoffes erhalten wird, identisch ist mit der durch Spaltung des Kaffeegerbstoffs erhaltenen. Auch Spaltungsversuche mit Kaffeegerbstoff, welche von schon früher zum Teil erwähntem Forschern durchgeführt wurden, beschränken sich in der Hauptsache auf die Spaltung in Zucker und Kaffeesäure. Die dabei erhaltene Kaffeesäure ist durch die Arbeiten *Tiemans*[1]) völlig klargestellt, jedoch über die Natur des Zuckers sind die Ansichten der Autoren sehr verschieden. *Hlasiwetz*[2]) schildert den durch Spaltung mit Kalilauge erhaltenen Zucker als nicht krystallisierbaren

[1]) Berichte 1876 pag 646.
[2]) Annalen 142 pag 219.

Syrup von bitterlichfadem Geschmack, der die bekannten Glykosereaktionen gibt. *Cazeneuve* und *Haddon*[1]) erhielten durch Einwirkung von Phenyllydrazin auf Kaffeegerbstoff direkt ein bei 180° schmelzendes Osazon. *Graf*[2]) konnte dagegen aus dem Kaffeegerbstoff keinen Zucker abspalten, ebensowenig gelang es bei der vor kurzem dahier ausgeführten Kaffeegerbstoffarbeit einen Zucker als Spaltungsprodukt zu erhalten. Aus diesen sich zum Teil wiedersprechenden Angaben, ergab sich von selbst die Notwendigkeit einwandfrei nachzuweisen ob Zucker als Spaltungsprodukt erhalten wird oder nicht und was sonst noch für Spaltungsprodukte auftreten. Zu diesem Zwecke wurden die Versuche der einzelnen Autoren wiederholt, auch wurden die Spaltungsversuche mit Säuren und Alkalien, um nichts zu übersehen mit Kaffee- und Matégerbstoff nebeneinander vorgenommen.

a) Spaltung mit Säuren.

Zunächst wurden Spaltungsversuche unternommen mit ganz schwachen beziehungsweise verdünnten Säuren z. B. Essigsäure Phosphorsäure und Salzsäure, doch konnte hierbei nur eine ganz geringe Spaltung erzielt werden. Es gelang dagegen gute Spaltungsresultate zu erhalten nach folgender von *Griebel* etwas abgeänderten Methode *Rochleders*.[3])

[1]) Journal der Pharm. 1897 pag. 59.
[2]) Zeitschrift f. angew. Chem. 1901 Heft 43.
[3]) Annalen 82 pag. 194.

10 g Gerbstoff wurden mit 200 ccm 5% Schwefelsäure in einem Kolben, welcher mit einem absteigenden Kühler versehen war, erhitzt. Dabei trat beim Kaffeegerbstoff bald an der Wand des Kolbens ein purpurroter Anflug auf, während beim Matégerbstoff derselbe Anflug sich erst viel später nach längerem Kochen zeigte. Nach etwa 1 — 1 1/2 stündigen Erhitzen wurden von der Flüssigkeit 100 ccm abdestilliert und dieses Destillat aufbewahrt. Die im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit schied beim Erkalten beim Matégerbstoff eine ganz geringe, beim Kaffeegerbstoff etwas grössere Menge eines braunen in Aether und Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen Harzes ab. Nach Entfernung desselben wurde mehrmals ausgeäthert und der Aether abdestilliert. Es hinterblieb eine rotbraune Masse, aus welcher sich allmählich Kaffeesäurekryställchen ausschieden. Die Schwefelsäure Lösung gab nach der Neutralisation mit Bleiacetat beim Kaffeegerbstoff einen grünlichen, beim Matégerbstoff dagegen gelben Niederschlag auch mit Eisenchlorid und Soda noch wie vorher die Gerbstoffreaktion.

Zur Prüfung auf Zucker wurde die schwefelsaure Lösung mit Baryumcarbonat neutralisiert, zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht und filtriert. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde mit Wasser aufgenommen und mit *Fehlingscher* Lösung versetzt. Erst nach langem Kochen fand schwache Reduktion statt, welche wohl von einer geringen Menge Gerbstoff herrührte.

Mit Phenylhydrazin konnte bei beiden Gerbstoffarten kein Osazon erhalten werden.

Das wässerige Destillat reagierte beim Kaffeegerbstoff sehr stark sauer, beim Matégerbstoff dagegen nur ganz schwach sauer, bei beiden besass es einen juchtenlederartigen Geruch und gab mit Barytwasser bei ersterem eine starke bei letzterem eine schwache Trübung. Beim Ausaethern hinternach dem Verdunsten des Aethers beim Kaffeegerbstoff eine geringe Menge Flüssigkeit, welche neben Baldriansäuregeruch auch den stechenden Geruch der Ameisensäure zeigte. Beide Säuren konnten auch identifficiert werden. Beim Matégerbstoff hingegen hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers nur ein ganz minimaler Rückstand, welcher sauer reagierte, und einen etwas stechenden Geruch zeigte, was auf Ameisensäure schliessen liess, ein genauer Nachweis war nicht möglich. Von einem Geruch nach Baldriansäure war absolut nichts warzunehmen, ebenso wenig gelang eine Reaktion auf Baldriansäure in Form von Baldriansäureaethylester. Es sei hier noch erwähnt, dass, trotzdem die Spaltungsversuche mit grösseren Mengen Gerbstoff speziell zum Zwecke der Untersuchung auf Baldriansäure wiederholt aufs genaueste durchgeführt wurden, dieselbe niemals nachgewiesen werden konnte. Dadurch dürfte die Annahme berechtigt sein, dass die Seitengruppen im Matégerbstoff eine andere Zusammensetzung zeigen wie die des Kaffeegerbstoffes.

Um festzustellen, ob sich nicht bei längerem Erhitzen grössere Mengen der flüchtigen Säuren

bilden wurde nach dem Abdestillieren der 100 ccm Flüssigkeit, der Kolben mit Wasser wieder auf das alte Volum gebracht, nochmals eine halbe Stunde gekocht und wieder abdestilliert. Bei der Matégerbstoffspaltung war nach der zweiten Destillation, bei der Kaffeegerbstoffspaltung dagegen erst nach der 6ten Destillation keine saure Reaktion mehr vorhanden. In dem Destillat der letzteren konnte die Baldriansäure als Baldriansäureaethylester, die Ameisensäure als Bleiformiat und durch die Silberreduktion gut nachgewiesen werden, während bei der Matégerbstoffspaltung auch hier keine grössere Menge des Rückstandes erhalten werden konnte.

Zum Nachweis, dass bei der Spaltung des Gerbstoffes Kohlensäure gebildet wird, wurden beide Gerbstoffarten mit verschieden starker Säure im Rückflusskühler gekocht und dass entweichende Gas in Barytwasser geleitet, während nun beim Kaffeegerbstoff bei Anwendung 5%iger Schwefelsäure reichlich kohensaurer Baryt erhalten wurde, konnte beim Matégerbstoff nur eine ganz schwache Kohlensäureentwicklung beobachtet werden. Bei Anwendung 10% Säure gaben beide Gerbstoffarten reichliche Mengen von Baryumkarbonat. Die Abspaltung von Kohlensäure ist beim Matégerbstoff erst nach etwa 8—10stündigen Kochen beendigt.

Bei der Spaltung mit verdünnter Salpetersäure, bei welcher übrigens beide Gerbstoffe übereinstimmende Resultate ergaben, wurde in der Weise gearbeitet, dass 10 g Gerbstoff mit etwa 50 ccm verdünnter Salpetersäure übergossen und das Ge-

misch der Destillation unterworfen wurde. Dabei tritt Entwicklung von Untersalpetersäure auf und gleichzeitig gehen reichliche Mengen Blausäure mit dem Destillat über, welche durch die Bildung der Berlinerblaureaktion und ausfällen mit Silbernitrat nachgewiesen wurden. Die durch Oxydation des Gerbstoffes gebildete Oxalsäure konnte im Destillationsrückstande nachgewiesen werden.

Die Untersuchung auf Zucker wurde in der Weise ausgeführt, dass die mit Soda neutralisierte Flüssigkeit mit Bleiacetat versetzt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, zur Trockene verdampft und der Verdunstungsrückstand mit heissem Wasser aufgenommen wurde. Die wässrige Lösung gab keine der bekannten Glykosereaktionen auch konnte mir Phenylhydrazin kein Osazon erhalten werden.

Die Resultate der Spaltungsversuche durch Säuren wären nun dahin zusammenzufassen, dass bei keiner Säurespaltung als Spaltungsprodukt Zucker erhalten werden konnte und dass ferner Maté- und Kaffeegerbstoff bei der Spaltung wesentliche Unterschiede zeigten, so dass die Behauptung dieselben seien identisch nicht aufrecht ethalten werden kann.

b) Spaltung mit Alkalien.

20 g Gerbstoff wurden mit etwa 100 ccm 15% Kalilauge im Rückflusskühler etwa eine Stunde gekocht, mit Phosphorsäure übersättigt und mit Wasserdampf solange destilliert bis das Destillat keine saure Reaktion mehr zeigte. Es besass letzteres denselben durchdringenden Geruch wie bei der Säurespaltung

und reagierte ebenfalls nur schwach sauer. Da bei der Kaffeegerbstoffspaltung durch Kalilauge dieselben Produkte wie bei der Säurespaltung erhalten worden waren, wurden dieselben nicht weiter untersucht. Bei der Matégerbstoffspaltung wurde die saure wässerige Flüssigkeit mehrmals ausgeäthert, es hinterblieb nach dem Verdunsten des Äthers ein geringer fester Rückstand saurer Reaktion von etwas stechendem Geruch, welcher mit Wasser aufgenommen, heiss mit frisch gefälltem Baryumkarbonat neutralisiert und eingedampft wurde. Es hinterblieb eine äusserst geringe Menge einer Baryumverbindung, welche merkwürdiger Weise nach einiger Zeit intensiven Vanillingeruch zeigte. Reaktionen konnten der geringen Menge wegen nicht ausgeführt werden. Es sei hier noch erwähnt, dass bei jeder Kalispaltung dieser Vanillingeruch beobachtet werden konnte. Die phosphorsaure Lösung wurde zunächst zur Entfernung der Kaffeesäure mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb bräunliche Kaffeesäure, dieselbe war noch ziemlich verunreinigt, auch haftete ihr ein starker Geruch nach Zimmtsäureestern an.

Zur Prüfung auf Zucker wurde die von der Kaffeesäure befreite saure Lösung mit Baryumkarbonat neutralisiert und zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgekocht, filtriert und nach dem Verdampfen des Alkohols mit Wasser aufgenommen. Auch hier ergab eine Prüfung der Lösung mit *Fehling*scher Lösung und Phenylhydrazin kein Resultat.

Die Spaltung des Gerbstoffes in Kaffeesäure findet schon mit verdünnter Kalilauge in der Kälte statt, denn versetzt man etwas Gerbstoff mit etwa 8 % Kalilauge, übersättigt nach einiger Zeit mit Phosphorsäure und äthert aus, so krystallisiert die Kaffeesäure aus der ätherischen Lösung aus. Zur Herstellung reiner Kaffeesäure wurden 10 g Gerbstoff mit 30 % Kalilauge längere Zeit in einer Porzellanschale gekocht. Nach dem Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure, verdünnt man mit Wasser um das Ausfallen von Kaliumsulfat zu verhindern, dabei scheidet sich dann schon etwas Kaffeesäure aus. Bemerkenswert ist, dass während beim Kaffeegerbstoff die Kaffeesäure sich in reichlicher Menge bildet, bei der Zerlegung des Matégerbstoffes nur verhältnissmässig wenig Kaffeesäure erhalten werden konnte. Die schwefelsaure Flüssigkeit wurde zur Trennung der Kaffeesäure mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, nach dem Verdunsten desselben die zurückbleibende braune Kaffeesäure in heissem Wasser gelöst, durch Kochen mit Tierkohle entfärbt und mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisiert. In reinem Zustande bildet die Kaffeesäure strohgelbe Prismen vom Schmelzpunkte 198° wie schon *Kunz Krause* gefunden hatte, sie ist also wie derselbe Autor genau nachgewiesen identisch mit der aus Kaffeegerbstoff erhaltenen Kaffeesäure. Sie löst sich in Alkohol, Aether, Aceton, gibt mit Eisenchlorid Grünfärbung, welche auf Zusatz von Natriumkarbonat in Violett übergeht, dabei findet keine Abscheidung von Eisenhydroxyd statt. Silbernitrat wird unter Spiegelbildung reduziert. Die Kaffee-

säure bildet Alkalisalze, ferner konnten krystallinische Verbindungen von kaffeesaurem Anilin und Pyridin erhalten werden.

Auch durch Kochen des Gerbstoffes mit konzentriertem Ammoniak konnte Kaffeesäure in geringer Menge abgespalten werden. Da bei der Arbeit über Kaffeegerbstoff beim Behandeln des Gerbstoffes mit konzentriertem Ammoniak unter Druck ein Amid der Kaffeesäure erhalten werden konnte, wurden beide Gerbstoffarten mit 25 % igem Ammoniak in Druckflaschen einige Stunden erhitzt. Der überschüssige Ammoniak wurde darauf verdampft und die sirupdicke Flüssigkeit wieder mit etwas Wasser verdünnt. Während nun beim Kaffeegerbstoff sich direkt Krystalle abschieden, welche als Kaffeesäureamid indentifiziert werden konnten, war es beim Matégerbstoff nicht möglich, dieses Amid zu erhalten, denn trotzdem bei verschieden hohem Druck und verschieden lange Zeit erhitzt wurde blieb nach dem Verdunsten des Ammoniak die schwarzbraune Lösung, welche keine Gerbstoffreaktion mehr gab unverändert, ein Ätherauszug derselben hinterliess keinen Rückstand, ebensowenig konnte bei einer, mit einem Teil der zur Trockne verdampften Substanz vorgenommenen Sublimation ein Resultat erhalten werden. Nach dem Ansäuren des übrigen Teils der Spaltungsflüssigkeit konnte Kaffeesäure ausgeäthert werden.

Der Matégerbstoff verhält sich, wie aus vorstehendem ersichtlich wird, also auch bei der Alkalispaltung nicht gleich wie der Kaffeegerbstoff, er unterscheidet sich vielmehr von demselben dadurch, dass auch hierbei keine Baldriansäure gebildet wird,

dass dagegen etwas Vanillin gebildet wird und dass beim Matégerbstoff es nicht gelungen ist ein Kaffeesäureamid zu erhalten. Zucker wird auch bei der Spaltung durch Alkalien nicht als Spaltungsprodukt erhalten.

c) Spaltung mit Brom.

Kunz Krause[1]) erhielt, wie bei der Bromierung erwähnt, durch Behandlung mit Bromwasser eine glatte Zerlegung des Gerbstoffes in Zucker und Monobromkaffeesäure. Zur Wiederholung dieses Versuches wurden 5 g Gerbstoff in wässeriger Lösung mit überschüssigem Bromwasser versetzt und der erhaltene rotbraune amorphe Niederschlag des Bromderivates nach mehrstündigem Stehen abfiltriert. Das Filtrat wurde neutralisiert, mit Bleiessig gefällt, mit Schwefelwasserstoff entbleit, filtriert und zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgekocht, filtriert und nach dem Verdunsten des Alkohols mit Wasser aufgenommen. Zucker konnte auch hier keine Spur nachgewiesen werden. Das oben erwähnte Bromderivat, welches nicht wie *Kunz Krause* annimmt eine Monobromkaffeesäure ist, sondern ein Bromprodukt des Gerbstoffes, wurde nicht weiter verarbeitet, es sei darüber auf die Bromierung des Gerbstoffes verwiesen.

d) Spaltung durch Pilze.

Bei dem Kaffeegerbstoff war es gelungen durch Schimmelpilze eine Spaltung in Kaffeesäure zu er-

[1]) Archiv. d. Pharm. Bd. 231 pag. 637.

reichen, es wurde daher auch der Matégerbstoff der Schimmelpilzspaltung ausgesetzt, dadurch, dass eine verdünnte Gerbstofflösung im offenen Gefässe der Luft ausgesetzt wurde. Nach einiger Zeit bildeten sich Kolonieen von Schimmelpilzen und bei der nach etwa 14 Tagen erfolgten Ausätherung konnte auch in der Tat Kaffeesäure erhalten werden.

e) Behandlung mit Phenylhydrazin.

Nach *Cazeneuve* und *Haddon* [1]) wurd eine wässerige Gerbstofflösung mit Phenylhydrazin und überschüssiger Essigsäure versetzt. Die Mischung wurde während dem Kohlensäure eingeleitet wurde, auf dem Wasserbad erhitzt. Jedoch konnte deren Angabe, dass dabei ein Osazon sich bildet, nicht bestätigt werden.

Oxydation des Gerbstoffes.

Als häufigstes Oxydationsprodukt wird die Viridinsäure erhalten, welche *Rochleder* [2]) beim Kaffeegerbstoff bereits im Jahre 1847 beobachtet hatte, dieselbe bildet sich, wennman schwach alkalische, ammoniakalische Gerbstofflösung dem Einflusse des Luftsauerstoffes aussetzt, dabei färbt sich die Lösung von oben her allmählich schön grün. Durch Reduktionsmittel kann die grüne Lösung wieder entfärbt werden. Zur Darstellung der Säure fällt man die grüngefärbte Lösung mit neutralem Bleiacetat, zerlegt mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat vom Schwefelblei zur Trockene. Man erhält die Viridinsäure als dunkel-

[1]) Journal e. Pharm. 1847 pag. 59.
[2]) Annalen Bd. 63 pag. 193.

braunes Pulver, welches in Wasser und Alkohol löslich, in Äther unlöslich ist. Die Zusammensetzung der erhaltenen Viridinsäure war jedoch, wie die Elementaranalysen ergaben, keine ganz gleichmässige.

Bei Oxydationsversuchen, welche mit Braunstein und Schwefelsäure, ferner mit Ferricyankali in alkalischer Lösung vorgenommen wurden, wurde nach dem Ansäuren, Ausäthern und Verdunsten des Aethers, eine geringe Menge eines weissen Körpers erhalten, welcher schwach sauer reagierte und den, selben intensiven Zimmtgeruch zeigte, welcher schon früher bei der Spaltung durch Alkalien beobachtet worden war. In Kalilauge löste sich der Körper mit gelber Farbe unter Zersetzung. Eisenchloridreaktion wurde nicht erhalten. Eine Schmelzpunktbestimmung ergab 186°.

Eine Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ergab nach dem Ansäuern und Ausäthern eine geringe Menge Vanillin, wie dies auch schon beim Kaffeegerbstoff beobachtet worden war.

Durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure tritt vollkommene Zersetzung des Gerbstoffes ein, als Reaktionsprodukte konnten dabei lediglich etwas Oxalsäure und Pikrinsäure wahrgenommen werden.

Auch durch 30% Wasserstoffsuperoxyd wurde bei längerer Einwirkung des Gerbstoffmolekül vollkommen zerstört, es befindet sich hier das Verhalten des Matégerbstoffes im Gegensatz zu dem des Kaffeegerbstoffes, denn letzterer wird fast nicht angegriffen.

Ein weiterer Oxydationsversuch wurde mit einer verdünnten angesäuerten Kaliumdichromatlösung folgendermassen ausgeführt. 5 g Gerbstoff wurden in einem kleinen Kolben in wenig Wasser gelöst und eine verdünnte Dichromatlösung zugegeben. Der Apparat zu dieser Oxydation war so angeordnet, dass einerseits der mit der Gerbstoff- und Dichromatlösung beschickte Kolben, in welchen aus einem Scheidetrichter Schwefelsäure zutropfte, mit einer mit Natronlauge gefüllten Waschflasche verbunden war, während andererseits an den Kolben noch drei mit Natriumkarbonatlösung gefüllte Peligotröhren angeschlossen waren. Durch den ganzen Apparat wurde ein mässiger Luftstrom gesaugt. Sobald die Entwicklungsflüssigkeit auf den Zusatz der Schwefelsäure sich zu erwärmen begann wurde mit Eis gekühlt um die Reaktion nicht heftig werden zu lassen. Nach Beendigung derselben wurde die Natriumkarbonatlösung der Peligotröhren vereinigt, mit Phosphorsäure übersättigt und ausgeäthert. Es hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers ein geringer saurer Rückstand. Um die Ausbeute zu verbessern wurde die saure Chromsalzlösung mit Wasserdampf noch längere Zeit destilliert und alsdann mit dem wässerigen stark sauer reagierenden Destillat der vorerwähnte saure Rückstand vereinigt. Die saure wässerige Flüssigkeit wurde darauf mit frisch gefälltem Baryumkarbonat in der Hitze neutralisiert, heiss filtriert und durch Eindampfen konzentriert. Zur Reinigung wurde nochmals mit Phosphorsäure übersättigt, wieder destilliert, mit Baryumkarbonat heiss neutralisiert und zur Trockene

eingedampft. Die trockenen Barytsalze wurden mit absolutem Alkohol behandelt. Ein Teil derselben ging in Lösung und es konnte nach dem Verdunsten des Alkohols und nach dem Ansäuern deutlich der Geruch der Buttersäure wahrgenommen werden. Dieselbe wurde ferner dadurch identifiziert, dass sie nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure auf Zusatz von Alkohol beim Erwärmen den ganz intensiven Ananasäthergeruch bildete. Der in dem absoluten Alkohol unlöslich gebliebene Teil der Barytsalze konnte als ameisensaures Baryum nachgewiesen werden durch die Bildung von Bleiformiat und durch Spiegelbildung mit Silbernitrat. Da bei der Oxydation mit Kaliumdichromat auch Kohlensäure gebildet wird, wurde dieselbe quantitativ bestimmt, es wurden 17,20 % CO_2 erhalten, ein Beweis, dass die Oxydation eine sehr mässige war.

Trockene Destillation des Gerbstoffes.

In einer kleinen Retorte wurden 5 g Gerbstoff vorsichtig erhitzt. Nach kurzer Zeit blähte sich die Masse stark auf, dabei destillierten zuerst gelbliche brenzlichriechende Dämpfe über, welche sich in der Vorlage zu einer gelben sauren Flüssigkeit verdichteten. Bei weiterem Erhitzen nahmen die Dämpfe eine dunkelbraune Farbe an, weshalb die Vorlage gewechselt wurde. Diese Dämpfe verdichteten sich am Ausflusse der Retorte zu rotbraunen Tropfen, welch letztere dann in der Vorlage krystallinisch erstarrten. Als Rückstand in der Retorte blieb eine grosse Menge poröser Kohle.

Die gelbe Flüssigkeit, welche stark sauer reagierte, wurde mit Soda neutralisiert, zur Trockene verdampft und der Rückstand mit arseniger Säure erhitzt, sofort machte sich der widerliche Geruch des Kakodyls bemerkbar, es lag also Essigsäure vor.

Das braune krystallinisch erstarrte Destillat reagierte neutral, war in Alkohol und Aether leicht löslich, gab mit Bleiacetat einen weissen Niederschlag, mit Eisenchlorid tiefe Grünfärbung und reduzierte Silbernitrat sofort in der Kälte. Bei einer zum Zwecke der Reinigung vorgenommenen zweimaligen Sublimation wurde eine geringe Menge eines fast farblosen Sublimates erhalten, welches einen Schmelzpunkt von 103 – 104° zeigte. Es war somit, wie schon *Rochleder*[1]) beim Kaffeegerbstoff beobachtet hatte, nachgewiesen, dass auch bei der trockenen Destillation des Matégerbstoffes Brenzkatechin entsteht. Auch *Kunz Krause*[2]) hatte bei der trockenen Destillation der aus Matégerbstoff gewonnenen Kaffeesäure Brenzkatechin gefunden, er bezeichnete dasselbe als Venylbrenzkatechin oder Dioxystyrol.

Kalischmelze des Gerbstoffes.

Über die Kalischmelze des Kaffeegerbstoffes findet sich nur die Angabe von *Hlasiwetz*[3]), welcher dabei Protochatechusäure erhalten hatte. Der Versuch desselben wurde wiederholt, indem ca. 5 g Gerbstoff mit etwa der dreifachen Menge grobgepulverten

[1]) Annalen Bd. 82 pag. 194.
[2]) Archiv d. Pharm. 231 pag. 635.
[3]) Annalen Bd. 142 pag. 219.

Aetzkali innigst vermischt und im Silbertiegel sehr langsam geschmolzen wurden. Von Zeit zu Zeit wurden der Schmelze Proben entnommen, dieselben mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether mehrere Male ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers zeigte sich, dass, solange die Schmelze gelbe Farbe besitzt, nur Kaffeesäure gebildet wird, später sobald die Schmelze dunkle Farbe angenommen hatte, wurde beim Ausäthern nur noch Protokatechusäure in grossen federartigen Krystallen erhalten. Nachgewiesen wurde dieselbe durch die weisse Fällung mit Bleiacetat, ferner durch die Grünfärbung mit Eisenchlorid, welche Farbe durch verdünnte Sodalösung vorübergehend in blau, dann in rot übergeht. Sobald die Schmelze dunkel wird und sich Protokatechusäure bildet macht sich auch der Geruch nach Essigsäure bemerkbar, sodass also jedenfalls eine Zersetzung der Kaffeesäure in Protokatechusäure und Essigsäure stattfindet. Letztere konnte wieder durch die Kakodylreaktion nachgewiesen werden.

Um zu sehen, ob sich beim Eindampfen mit Kalilauge andere Produkte bilden, wurden einige Gramm Gerbstoff mit 15 % Kalilauge vollständig zur Trockene verdampft. Das Resultat war viel Kaffeesäure und wenig Protokatechesäure. Es befindet sich also auf Grund des vorstehenden bei der Kalischmelze das Verhalten des Matégerbstoffes vollkommen in Übereinstimmung mit dem des Kaffeegerbstoffes.

Zinkstaubdestillation des Gerbstoffes.

Bei der Reduktion des Gerbstoffes mit Zinkstaub im Verbrennungsrohr wurden an dasselbe vermittelst eines Vorstosses zwei Peligotröhren angeschlossen, von denen eine Glasröhre in einen mit Wasser gefüllten Gasometer führte. Es wurde mit grosser Vorsicht erhitzt, dabei entwickelte sich zunächst reichlich Gas, welches an der Mündung des Gasometers entzündet wurde und mit farbloser Methanflamme verbrannte. Bei etwas stärkerem Erhitzen sammelten sich in dem Vorstosse und den Peligotröhren dichte gelbbraune Dämpfe, welche sich zu braunen öligen Tropfen kondensierten und beim Ausspülen mit Aether sich mit gelbbraunen starken Fluorescens lösten. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb eine geringe Menge brauner Flüssigkeit, welche nicht fraktioniert werden konnte. Sie gab starke Eisenchloridreaktion und mit Salpetersäure und Cyankali intensive Pikrinsäurereaktion. Es lag also entschieden ein Phenol vor. Nitrobenzolreaktion wie beim Kaffeegerbstoff konnte nicht erhalten werden, ebenso war ein genauerer Nachweis des Phenols nicht möglich wegen zu geringer Ausbeute.

Der in der Verbrennungsröhre zurückgebliebene Teil wurde ebenfalls ausgeaethert. Nach dem Verdunsten hinterblieben einige wenige Kryställchen, neutraler Reaktion, welche ebenfalls wegen der zu geringen Menge nicht weiter verarbeitet werden konnten.

Ist Matégerbstoff ein Anhydrid?

Bisher wurden im allgemeinen die Gerbstoffe als Säureanhydride aufgefasst, insbesondere war

man in Bezug auf Matégerbstoff der Ansicht, dass derselbe ein mit Zucker gepaartes Dikaffeesäureanhydrid sei. Die Annahme, dass die Gerbstoffe Säureanhydride seien, stützte sich hauptsächlich auf eine Angabe von *Schiff*, nach welcher derselbe aus Gallussäure mittelst Phosphoroxychlorid durch Wasserabspaltung ein Gallussäureanhydrid oder eine Digallussäure das sogenannte Tannin erhalten hatte. Von der Voraussetzung ausgehend, es könnte vielleicht möglich sein, aus der Kaffeesäure bei entsprechender vorsichtiger Behandlung mit Phosphoroxychlorid, ein Dikaffeesäurehydrid zu erhalten, wurde der *Schiff*'sche Versuch nach dessen Angabe wiederholt, jedoch war das Resultat ein negatives, da eine Zersetzung des Molekules eintrat. Es war also nach dieser Methode nicht möglich zu einem Anhydrid zu gelangen.

Weitere Versuche wurden ausgeführt, indem von der Annahme ausgegangen wurde, dass wenn Gerbstoff das Anhydrid der Dioxyzimmtsäure ist, dass er dann ähnliche Eigenschaften haben muss, wie das Anhydrid der Oxyzimmtsäure das Cumarin. Es wurden daher einige für dieses charakteristische Reaktionen ausgeführt. Das Cumarin vereinigt sich mit Barytwasser beim Kochen zu einem Salz einer höchst unbeständigen Säure der sogenannten Cumarinsäure. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung kein Cumarin ab. Ein mit Gerbstoff angestellter Versuch ergab ein anderes Resultat. Er löste sich wohl in der Hitze in Barytwasser, schied sich jedoch beim Erkalten vollkommen ab als Baryumsalz und daraus wurde nach Entfernung

des Baryum durch Kohlensäure der Gerbstoff wieder unverändert erhalten — Erhitzt man ferner acetylierte Cumarsäure, so erhält man Cumarin, während es nicht möglich ist, wenn man acetylierte Kaffeesäure erhitzt, Gerbstoff zu erhalten. Wenn man ferner Cumarsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure erhitzt, so kommt man ebenfalls zur Cumarin, während man bei Kaffeesäure dabei eine geringe Menge Bromderivat erhält. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die Annahme Gerbstoff sei ein Kaffeesäureanhydrid nicht richtig ist, derselbe ist vielmehr aufzufassen, als esterartige Verbindung der Kaffeesäure mit zum Teile bisher noch nicht isolierten Gruppen.

Die Resultate der im vorstehenden beschriebenen Arbeit waren kurz in folgende Tatsachen zusammenzufassen:

1. Matégerbstoff ist kein Glykosidgerbstoff, — alle diesbezüglichen Angaben sind unrichtig — denn es gelang bei keinem Versuche Zucker abzuspalten und ein Osazon zu erhalten. Es ist also auch die Angabe von *Kunz Krause*, dass der in den Matéblättern sich findende Zucker ein Zersetzungsprodukt der Gerbsäure sei, unhaltbar. Der Gerbstoff ist auch kein Kaffeesäureanhydrid, er ist vielmehr aufzufassen als eine esterartige Verbindung der Kaffeesäure.

2. Der Matégerbstoff ist ein dem Kaffeegerbstoff ausserordentlich nahestehender, jedoch nicht mit demselben, wie bisher angenommen, identischer Körper. Verwandt ist er mit Kaffeegerbstoff, insofern als er ebenfalls wie Kaffeegerbstoff eine

Pentaacetylverbindung von der Formel $C_{17}H_{17}O_{11}(CH_3CO)_5$ sowie eine Tetrabromverbindung von der Formel $C_{17}H_{18}O_{11}Br_4$ bildet. Er unterscheidet sich jedoch von demselben:

a. Durch seine Molekularformel, denn dem Kaffeegerbstoff kommt die Formel $C_{18}H_{24}O_{10}$ zu, während der Matégerbstoff die Formel $C_{17}H_{22}O_{11}$ besitzt.

b) Durch sein Verhalten bei der Spaltung und bei der Oxydation, denn hier liefert der Matégerbstoff vollkommen von dem Kaffeegerbstoff verschiedene Produkte.

3. Die Angabe, das bei der Behandlung des Matégerbstoffes mit Brom eine Spaltung des Moleküls eintritt und man eine Monobromkaffeesäure erhält ist unrichtig, es wird vielmehr das Gerbstoffmolekül unverändert bromiert und man erhält die erwähnte Tetrabromverbindung.

4. In den Matéblättern findet sich nicht, wie in den Kaffeebohnen eine Verbindung der Chlorogensäure mit Coffein und Kali, es ist im Gegenteil nur freies Coffein vorhanden. Eine künstliche Darstellung der Coffeinkaliverbindung ist hier möglich.

Lebenslauf.

Ich, Eugen Reuchlin, wurde am 30. Juni 1876 zu Ellwangen geboren, als Sohn des verstorbenen Regierungsassessors Karl Reuchlin. Nach Besuch des Gymnasiums zu Ellwangen begann ich meine Apothekerlehrzeit am 15. September 1892 bei Herrn Hofapotheker Glogger zu Meersburg am Bodensee und beendigte dieselbe bei Herrn Apotheker Köppel zu Niederstolzingen im Februar 1896. Am 27. März 1896 bestand ich das Gehilfenexamen in Stuttgart, konditionierte hierauf in den Städten Mainz, Alsfeld, Soltau und Bremen, bezog im Sommersemester 1899 die Ludwigs-Maximilians-Universität München und bestand am 5. Juni 1901 das pharmazeutische Staatsexamen. Vom 15. Januar 1902 bis zum 15. Januar 1903 genügte ich meiner Militärpflicht im kgl. Garnisonlazaret München. Im Juli 1902 bestand ich das Verbandsexamen.